

## PENGARUH KONSENTRASI $\text{TiO}_2$ DALAM ZEOLIT TERHADAP DEGRADASI *METHYLENE BLUE* SECARA FOTOKATALITIK

Christiana Adi Damayanti, Sri Wardhani\*, Danar Purwonugroho

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya  
Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575839  
Email: wardhani@ub.ac.id

### ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi  $\text{TiO}_2$  dalam zeolit dan efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit terhadap degradasi *methylene blue*. Proses fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  diamati melalui pengujian fotodegradasi pada 25 mL larutan *methylene blue* 20 mg/L dengan katalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit sebanyak 50 mg dan dikenai sinar UV. Hasil menunjukkan bahwa konsentrasi  $\text{TiO}_2$  berpengaruh terhadap konstanta laju degradasi *methylene blue*. Konstanta laju terbesar adalah  $0,019 \text{ menit}^{-1}$  pada konsentrasi  $\text{TiO}_2$  10 mmol/g zeolit dengan efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) hingga empat kali pemakaian berturut-turut sebesar 79,91%; 77,31%; 76,38%; dan 72,06%.

**Kata kunci:** fotokatalis,  $\text{TiO}_2$ -zeolit, fotodegradasi, *methylene blue*

### ABSTRACT

This research was performed to study influence of  $\text{TiO}_2$  concentration in zeolite and effectiveness of reuse  $\text{TiO}_2$ -zeolite photocatalyst toward degradation of methylene blue. Photocatalytic process of  $\text{TiO}_2$  had been examined using photodegradation test of 25 mL methylene blue solution 20 mg/l which added by 50 mg  $\text{TiO}_2$ -zeolite photocatalyst and irradiated by UV light. The result showed that concentration of  $\text{TiO}_2$  influenced degradation rate constant of methylene blue. The highest degradation rate constant was  $0,019 \text{ minute}^{-1}$  at concentration of  $\text{TiO}_2$  10 mmol/g zeolite with effectiveness of reuse up to four times in a row was 79,91%; 77,31%; 76,38%; and 72,06%.

**Keywords:** photocatalyst,  $\text{TiO}_2$ -zeolit, photodegradation, methylene blue

### PENDAHULUAN

Berkembangnya sektor industri sekarang ini memberikan dampak signifikan terhadap peningkatan penggunaan zat warna yang menimbulkan pencemaran lingkungan. Salah satu jenis bahan pewarna yang digunakan secara luas pada industri tekstil adalah *methylene blue*. Salah satu metode pengendalian dan penanggulangan limbah zat warna untuk memenuhi baku mutu pencemaran yang relatif murah dan mudah diterapkan adalah metode fotodegradasi menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  [1-3]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Andarini [4] dan Ramadhana [5] aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dapat ditingkatkan melalui pengembangan pada material pendukung, seperti adsorben. Salah satu adsorben yang dapat digunakan adalah zeolit alam yang mempunyai pori dan luas permukaan yang relatif besar [3]. Material  $\text{TiO}_2$  teremban pada zeolit alam akan menghasilkan adsorben yang dapat menyerap sekaligus

mampu menguraikan zat warna seperti *methyl orange* menjadi senyawa yang aman di lingkungan. Keuntungan lain yang diperoleh dengan menggunakan fotokatalis yang menempel stabil di permukaan polimer pengemban, akan dapat digunakan pada proses fotodegradasi hingga pengulangan beberapa kali atau bersifat *reuseable* [6].

Penelitian ini memaparkan pengaruh TiO<sub>2</sub>-zeolit berkaitan dengan konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang teremban dalam zeolit, lama waktu kontak, serta efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis pada proses fotodegradasi *methylene blue*.

## **METODA PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain zeolit alam Turen, TiO<sub>2</sub> teknis, aquades, AgNO<sub>3</sub> 0,1 M, HCl (37%, bj= 1,19 g/mL), zat warna *methylene blue* (Uni Chem), etanol 96%.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas terdiri dari peralatan gelas, kertas saring, desikator, neraca analitik *Ohaus*, *magnetic stirrer*, *motor rotary* model *Thermo Scientific*, *shaker* merk *Wiseshake SHO-2D*, oven model *Fischer scientific Isotemp 655 F*, tanur merk *Burnstead Thermolyne 6000*, fotoreaktor terdiri dari lampu UV 325 nm 10 watt, reaktor berukuran 40 cm x 40 cm x 40 cm.

### **Prosedur**

#### **Preparasi TiO<sub>2</sub> Terimpregnasi pada Zeolit (TiO<sub>2</sub>-Zeolit)**

Pembuatan TiO<sub>2</sub> terimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan variasi konsentrasi TiO<sub>2</sub> (5; 10; 12,5; 15; 20; 25 mmol dalam 1 gram zeolit) dengan cara mencampurkan padatan TiO<sub>2</sub> (1,2; 2,4; 3; 3,6; 4,8; 6 g) masing-masing dengan 3 g zeolit teraktivasi ditambah 10 mL etanol 96% dalam gelas beker 50 mL, sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 5 jam. TiO<sub>2</sub>-zeolit yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C selama 5 jam. Setelah kering digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 150 *mesh*. Kemudian TiO<sub>2</sub>-zeolit dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam.

#### **Pengaruh Konsentrasi TiO<sub>2</sub> dalam Zeolit terhadap Degradasi *Methylene Blue***

Lima buah gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL *methylene blue* 20 mg/L. Ke dalam beker tersebut ditambahkan 50 mg TiO<sub>2</sub>-zeolit hasil impregnasi sehingga terbentuk suspensi. Selanjutnya dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet (UV) di dalam fotoreaktor selama 10, 20, 30, 40, 50 menit. Proses fotodegradasi dilakukan secara

duplo. Setelah itu larutan *methylene blue* yang telah terdegradasi diukur menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang maksimum 663 nm.

### **Uji Efektivitas Penggunaan Kembali (*Reuse*) Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit pada Degradasi *Methylene Blue***

Lima buah gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL *methylene blue* 20 mg/L. Ke dalam beker tersebut ditambahkan 50 mg TiO<sub>2</sub>-zeolit dengan konsentrasi optimum hasil proses fotodegradasi. Kemudian dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet (UV) di dalam fotoreaktor dengan lama penyinaran selama 50 menit.

Fotokatalis yang telah digunakan dalam proses fotodegradasi tersebut dipisahkan dari larutan *methylene blue* dengan cara disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C. Kemudian fotokatalis dicuci menggunakan aquades pada erlenmeyer 250 mL dan dilakukan pengocokan dengan *shaker* selama 2 jam. Setelah itu fotokatalis disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C. Fotokatalis yang telah dicuci dan dikeringkan digunakan kembali untuk fotodegradasi larutan *methylene blue* dengan konsentrasi yang sama dan prosedur yang sama.

### **Degradasi *Methylene Blue* dengan TiO<sub>2</sub>-Zeolit, Zeolit, TiO<sub>2</sub>, dan Tanpa Katalis pada Waktu Optimum**

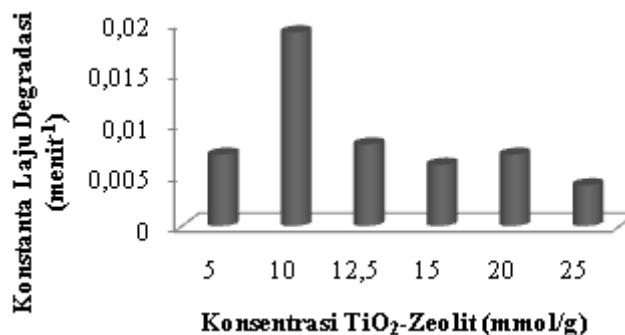
Empat buah gelas beker diisi larutan *methylene blue* 20 mg/L sebanyak 25 mL dengan perlakuan yang berbeda, yaitu masing-masing gelas beker berisi larutan *methylene blue* saja; berisi *methylene blue* dan 50 mg fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit; berisi *methylene blue* dan 50 mg fotokatalis TiO<sub>2</sub> ; dan berisi *methylene blue* dan 50 mg zeolit. Kemudian dilakukan proses fotodegradasi ke dalam fotoreaktor selama 50 menit. Sebagai pengontrol dilakukan prosedur yang sama dengan dibiarkan pada tempat yang gelap.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Pengaruh Konsentrasi TiO<sub>2</sub> dalam Zeolit terhadap Degradasi *Methylene Blue***

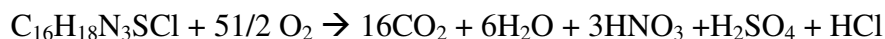
Konstanta laju fotodegradasi zat warna *methylene blue* dapat ditentukan dengan cara membuat kurva hubungan antara  $\ln (C_0/C_t)$  dari konsentrasi *methylene blue* awal dan sisa fotodegradasi terhadap selang waktu penyinaran menggunakan sinar UV yang mengikuti persamaan kinetika orde pertama semu atau persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood (L-H). Pendekatan kinetika orde pertama semu mengasumsikan bahwa laju kinetika degradasi hanya dipengaruhi oleh konsentrasi zat warna *methylene blue*, sedangkan konsentrasi spesi

lain seperti radikal  $\bullet\text{OH}$  yang terbentuk dalam larutan dianggap konstan dan tidak mempengaruhi laju degradasi [5,10].

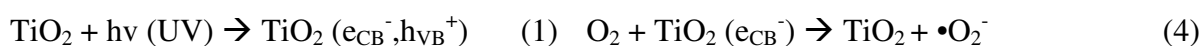


**Gambar 1.** Diagram batang hubungan variasi konsentrasi  $\text{TiO}_2$ - zeolit terhadap konstanta laju degradasi *methylene blue*

Naiknya nilai konstanta laju degradasi *methylene blue* yang terlihat pada Gambar 1 membuktikan bahwa bertambahnya konsentrasi  $\text{TiO}_2$  dari 5 mmol/g zeolit hingga 10 mmol/g zeolit akan meningkatkan sisi aktif fotokatalis. Peningkatan sisi aktif menyebabkan banyak ion *methylene blue* terserap pada permukaan  $\text{TiO}_2$  yang memiliki *hole* bermuatan positif. *Hole* pada  $\text{TiO}_2$  ini akan bereaksi dengan molekul  $\text{H}_2\text{O}$  atau ion  $\text{OH}^-$  dan memproduksi radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) semakin banyak yang berperan dalam mendegradasi *methylene blue* [1-5]. Adapun persamaan reaksinya adalah sebagai berikut [9]:



Mekanisme proses fotokatalitik semikonduktor  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan sebagai berikut [10]:



Sedangkan pada penambahan konsentrasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dalam zeolit yang lebih dari 10 mmol/g menyebabkan penurunan nilai konstanta laju. Pada penambahan konsentrasi lebih dari 10 mmol/g terjadi *sintering* (penggumpalan)  $\text{TiO}_2$  yang dapat menurunkan sisi aktif fotokatalis [2,3].

### Degradasi *Methylene Blue* dengan $\text{TiO}_2$ -Zeolit, Zeolit, $\text{TiO}_2$ , dan Tanpa Katalis pada Waktu Optimum

Data persentase penurunan konsentrasi *methylene blue* pada kondisi gelap (tanpa sinar UV) dan setelah penyinaran dengan  $\text{TiO}_2$ -zeolit,  $\text{TiO}_2$ , zeolit, dan tanpa katalis pada Tabel 1 menunjukkan bahwa larutan *methylene blue* tanpa katalis pada kondisi gelap (tanpa sinar UV)

dan dengan penyinaran tidak mengalami proses degradasi dibuktikan dengan tidak ada perubahan konsentrasi. Hal ini terjadi karena pada proses degradasi tidak ada energi yang berupa foton dari lampu UV dan fotokatalis yang dapat menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ).

Pada perlakuan *methylene blue* penambahan zeolit, persentase penurunan konsentrasi *methylene blue* yang dihasilkan pada kondisi gelap dan kondisi terang dengan penyinaran sinar UV tidak jauh berbeda. Hasil ini memberikan informasi bahwa tidak terjadi reaksi fotokatalitik pada katalis zeolit, dan mengindikasikan bahwa zeolit berfungsi sebagai adsorben yang memiliki luas permukaan cukup besar [3].

**Tabel 1.** Hasil perlakuan degradasi *methylene blue* pada kondisi gelap dan terang

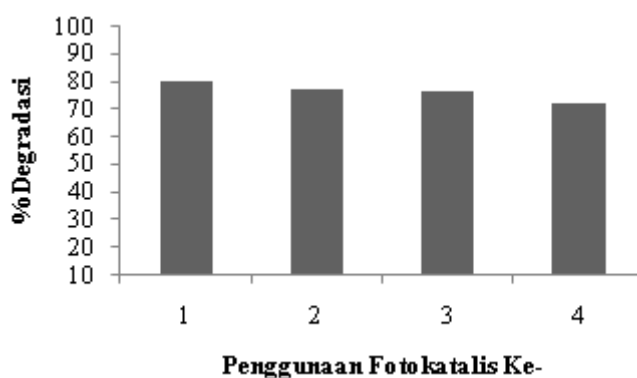
	Penurunan Konsentrasi <i>Methylene Blue</i> pada Kondisi Gelap(%)	Penurunan Konsentrasi <i>Methylene Blue</i> pada Kondisi Terang(%)
Methylene Blue	0	0
Zeolit	67,09	64,69
TiO <sub>2</sub>	16,46	61,94
TiO <sub>2</sub> -zeolit	17,49	80,23

Pada perlakuan *methylene blue* dengan penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub> pada kondisi gelap (tanpa sinar UV) memberikan persentase penurunan konsentrasi *methylene blue* sebesar 16,46%. Dalam hal ini TiO<sub>2</sub> tidak efektif membentuk hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ), karena tidak ada energi yang berupa foton dari lampu UV yang mengenai TiO<sub>2</sub>. Sehingga energi yang digunakan untuk mendegradasi *methylene blue* adalah energi dalam sistem. Sedangkan pada kondisi terang dengan penyinaran sinar UV didapatkan nilai persentase penurunan konsentrasi *methylene blue* sebesar 61,94%. Hal ini menunjukkan adanya reaksi fotokatalitik yang disebabkan saat fotokatalis TiO<sub>2</sub> disinari UV akan menghasilkan *hole* ( $h^+_{\text{VB}}$ ) dan elektron ( $e^-_{\text{CB}}$ ). *Hole* bereaksi dengan H<sub>2</sub>O membentuk radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ) yang mampu mendegradasi zat warna [1-5].

Pada perlakuan *methylene blue* dengan penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit yang disinari UV didapatkan persentase penurunan konsentrasi *methylene blue* sebesar 80,23%. Hal ini menunjukkan bahwa dengan pengembanan maka kemampuan degradasi dari fotokatalis TiO<sub>2</sub> dapat meningkat karena terjadi proses fotokatalitik dan proses adsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit. Hasil ini sesuai dengan penelitian dari Fatimah [2], bahwa pengembanan TiO<sub>2</sub> pada permukaan zeolit menghasilkan degradasi limbah zat warna yang lebih baik dibandingkan tanpa pengembanan pada zeolit. Dengan pengembanan pada zeolit maka luas permukaan TiO<sub>2</sub> akan meningkat dan keberadaan TiO<sub>2</sub> lebih terdistribusi.

## Uji Efektivitas Penggunaan Kembali (*Reuse*) Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit pada Degradasi *Methylene Blue*

Gambar 2 menunjukkan bahwa pada proses fotodegradasi pertama dihasilkan nilai rata-rata persentase degradasi larutan *methylene blue* sebesar 79,91%; sedangkan pada proses fotodegradasi ke-2 sebesar 77,31%, ke-3 sebesar 76,38%, dan ke-4 sebesar 72,06%. Pada proses penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit terjadi penurunan persentase degradasi, disebabkan adanya senyawa *methylene blue* yang masih tersorpsi di dalam zeolit dan tidak mengalami desorpsi meskipun dilakukan pencucian dan pengocokan [10]. Penurunan persentase degradasi setiap kali pengulangan hingga penggunaan katalis keempat sebesar 3,25%; 4,42%; dan 8,82%; menunjukkan nilai penurunan yang tidak terlalu signifikan. Hal ini membuktikan bahwa katalis TiO<sub>2</sub> menempel dengan baik di permukaan polimer zeolit dengan stabil sehingga masih aktif untuk menguraikan senyawa organik pada air hingga empat kali penggunaan [6,10].



**Gambar 2.** Diagram batang hubungan penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit terhadap persentase degradasi larutan *methylene blue*

## KESIMPULAN

Hasil fotodegradasi menunjukkan bahwa konsentrasi TiO<sub>2</sub> berpengaruh terhadap konstanta laju degradasi *methylene blue*. Konstanta laju terbesar adalah 0,019 menit<sup>-1</sup> pada konsentrasi TiO<sub>2</sub> 10 mmol/g zeolit. TiO<sub>2</sub>-zeolit yang digunakan kembali hingga ke-empat kalinya menunjukkan penurunan degradasi yang tidak signifikan. Ini membuktikan bahwa TiO<sub>2</sub>-zeolit dapat digunakan kembali (*reused*) untuk beberapa kali pemakaian dalam proses fotodegradasi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai melalui Hibah Penelitian BOPTN Tahun 2013 atas nama Dra. Sri Wardhani, M.Si.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Utubira, Y., Wijaya, K., Triyono, dan Sugiharto, E., 2006, Preparation and Characterization of  $\text{TiO}_2$ -Zeolite and Its Application to Degrade Textille Wastewater by Photocatalytic Method, *Indo. J. Chem.*, Vol 6 (3), pp. 231-237.
2. Fatimah I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I., and Kamalia, 2006, Titanium Oxide Dispersed on Natural Zeolite ( $\text{TiO}_2$ /Zeolite) and Its Application for Congo Red Photodegradation, *Indo. J. Chem.*, Vol 6 (1), pp. 38 – 42.
3. Fatimah, I., dan Wijaya, K., 2005, Sintesis  $\text{TiO}_2$ /Zeolit sebagai Fotokatalis pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi, *Teknoin*, Vol. 10 (4), pp. 257-267.
4. Andarini, N.R., Wardhani, S., dan Khunur, M.M., 2012, Fotodegradasi Zat Warna Jingga Metil Menggunakan  $\text{TiO}_2$ -Zeolit dengan Penambahan Anion Anorganik  $\text{NO}_3^-$ , *Kimia.Student Journal*, Vol. 1, No. 1, pp. 98-104, Universitas Brawijaya, Malang.
5. Ramadhana, A.K.K., Wardhani, S., dan Purwonugroho, D., 2013, Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan  $\text{TiO}_2$ -Zeolit dengan Penambahan Ion Persulfat, *Kimia.Student Journal*, Vol. 1, No. 2, pp. 168-174, Universitas Brawijaya, Malang.
6. Aliah, H., Sawitri, A., Aji1, M. P., Setiawan, A., Sustini, E., Budiman, M., dan Abdullah, M., 2012, *Pelapisan Partikel  $\text{TiO}_2$  pada Polimer Polipropilena dan Aplikasinya sebagai Reusable Photocatalyst*, Prosiding Seminar Nasional Material Fisika, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
7. Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Tahir, I., and Rudatiningsih, 2006, Photodegradation of Alizarin S Dye using  $\text{TiO}_2$ -Zeolite and UV Radiation, *Indo. J. Chem.*, Vol 6 (1), pp. 32 – 37.
8. Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., dan Kurniaysih, D., 2006, Utilisasi  $\text{TiO}_2$ -Zeolit dan Sinar UV untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red, *Teknoin*, Vol. 11, No.3, 199 – 209.
9. Darajat, S., Aziz, H., dan Alif, A., 2008, Seng Oksida (ZnO) Sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen, *J.Ris. Kim.*, Vol 1, No 2, pp. 179-186.
10. Prakasa, A.T.M, 2012, *Studi Fotodegradasi Variasi Konsentrasi Hidrogen Peroksida terhadap Konstanta Laju Fotodegradasi Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis Bentonit- $\text{TiO}_2$* , Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya.